

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06169168 A**

(43) Date of publication of application: **14 . 06 . 94**

(51) Int. Cl.

**H05K 3/38**  
**C25D 7/06**  
**C25F 3/02**  
**H05K 1/09**

(21) Application number: **04332219**

(22) Date of filing: **19 . 11 . 92**

(71) Applicant: **NIKKO GUURUDO FOIL KK**

(72) Inventor:  
**YAMANISHI TAKAAKI**  
**OSHIMA HIDEO**  
**SAKAGUCHI KAZUHIKO**

(54) **PRINTED CIRCUIT COPPER FOIL AND  
MANUFACTURE THEREOF**

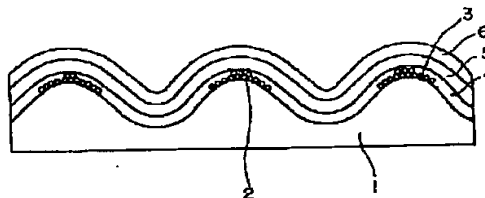
electrical properties after etching.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a roughening technique which roughens the bonding face of a printed circuit copper foil producing no powder to enhance the copper foil in adhesive strength to a resin board without inducing an environmental problem.

**CONSTITUTION:** A roughening treated layer 3 formed of a large number of protrudent copper deposits which contain one or more elements out of iron, nickel, and cobalt is provided to the bonding face of a copper foil 1, and it is preferable that a copper plating layer 4 covering the roughening treated layer 3, a treated layer 5 formed of one or more elements out of copper, chrome, nickel, iron, cobalt, and zinc or alloy of them, and a rust preventive layer 6 which covers the treated layer 5 are provided for the formation of a printed circuit copper foil. An acid copper electrolytic bath is made to contain one or more kinds of ions out of iron, nickel, and cobalt ion 0.1 to 50g per l in concentration. Rounded electro-deposited copper is formed restraining dendrite from growing, so that a printed circuit copper foil of this design can be enhanced in adhesive strength producing no powder and prevented from deteriorating in



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-169168

(43) 公開日 平成6年(1994)6月14日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K 3/38		B 7011-4E		
C 2 5 D 7/06		A		
C 2 5 F 3/02		Z 8414-4K		
H 0 5 K 1/09		A 6921-4E		

審査請求 未請求 請求項の数5(全12頁)

(21) 出願番号 特願平4-332219

(22) 出願日 平成4年(1992)11月19日

(71) 出願人 591007860

日鉱グールド・フォイル株式会社  
東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

(72) 発明者 山西 敬亮

茨城県日立市白銀町3丁目3番1号日鉱グ  
ールド・フォイル株式会社日立工場内

(72) 発明者 大島 秀夫

茨城県日立市白銀町3丁目3番1号日鉱グ  
ールド・フォイル株式会社日立工場内

(72) 発明者 坂口 和彦

茨城県日立市白銀町3丁目3番1号日鉱グ  
ールド・フォイル株式会社日立工場内

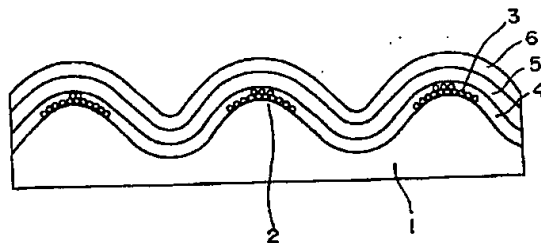
(74) 代理人 弁理士 倉内 基弘 (外1名)

(54) 【発明の名称】 印刷回路用銅箔及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 環境問題を呈さずしかも樹脂基板と充分な接着強度を発現しそして粉落ちを生じない印刷回路用銅箔の被接着面粗化処理技術を確立すること。

【構成】 銅箔1の被接着面に鉄、ニッケル及びコバルトの1種或いは2種以上を含有する多数の突起状銅電着物からなる粗化処理層3を備え、好ましくは該粗化処理層を被覆する銅めっき層4と銅、クロム、ニッケル、鉄、コバルト及び亜鉛から選択される1種乃至2種以上の金属または合金からなるトリート層5とトリート層を被覆する防錆層6とを有する印刷回路用銅箔。酸性銅電解浴において鉄、ニッケル及びコバルトイオンの1種或いは2種以上を0.1～50g/l存在せしめる。デントライトの発達を抑えた丸みのある銅電着物が形成され、接着強度は高くまたエッチング後の基板の電気的特性や粉落ちの問題がない。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 銅箔の被接着面に鉄、ニッケル及びコバルトの1種或いは2種以上を含有する多数の突起状銅電着物からなる粗化处理層を有することを特徴とする印刷回路用銅箔。

【請求項2】 銅箔の被接着面に鉄、ニッケル及びコバルトの1種或いは2種以上を含有する多数の突起状銅電着物からなる粗化处理層と、該粗化处理層を被覆する銅、クロム、ニッケル、鉄、コバルト及び亜鉛からなる群から選択される1種乃至2種以上の金属または合金からなるトリート層とを有することを特徴とする印刷回路用銅箔。

【請求項3】 銅箔の被接着面に鉄、ニッケル及びコバルトの1種或いは2種以上を含有する多数の突起状銅電着物からなる粗化处理層と、該粗化处理層を被覆する銅、クロム、ニッケル、鉄、コバルト及び亜鉛からなる群から選択される1種乃至2種以上の金属または合金からなるトリート層と、該トリート層を被覆する防錆層とを有することを特徴とする印刷回路用銅箔。

【請求項4】 酸性銅電解浴において銅箔を陰極として限界電流密度付近で電解して銅箔の被接着面に多数の突起状銅電着物からなる粗化处理層を形成する印刷回路用銅箔の製造方法において、電解浴中に鉄、ニッケル及びコバルトイオンの1種或いは2種以上を0.1～50g/l存在せしめることを特徴とする印刷回路用銅箔の製造方法。

【請求項5】 形成された粗化处理層上に銅、クロム、ニッケル、鉄、コバルト及び亜鉛からなる群から選択される1種乃至2種以上の金属または合金からなるトリート層を電解により形成し、必要に応じ更に防錆処理することを特徴とする請求項4の印刷回路用銅箔の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、印刷回路用銅箔及びその製造方法に関するものであり、特に銅箔と樹脂基板との接着強度を高めるために銅箔の被接着面に鉄、ニッケル及びコバルトの1種或いは2種以上を含有する多数の突起状（粒状又は節こぶ状、以下単に突起状と記載する）銅電着物からなる粗化处理層を形成した印刷回路用銅箔及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】 印刷回路用銅箔は一般に、合成樹脂等の基材に高温高圧下で積層接着され、その後目的とする回路を形成するべくレジストを用いて所定の回路パターンをスクリーン印刷した後、不要部を除去するために塩化第二銅溶液等のエッチング液を使用してエッチング処理が施される。最終的に、所要の素子が半田付けされて、エレクトロニクスデバイス用の種々の印刷回路板を形成する。印刷配線板用銅箔に対する品質要求は、樹脂基材と

接着される被接着面（粗化面）と光沢面とで異なる。

【0003】 本発明が関与する粗化面に対する要求としては、主として、

- ① 基材との引きはがし強さが高温加熱、湿式処理、半田付け、薬品処理等の後でも充分なこと（剥離強度）、
- ② 保存時における酸化変色のないこと（防錆性）、
- ③ 基材との積層、エッチング後に生じる所謂積層汚点のないこと（耐塩酸性）
- ④ エッチングに際して粉落ちのないこと（粉落ち防止）

等が挙げられる。中でも、充分に高い引きはがし強度を有することは被接着面の最も重要な基本的事項である。

【0004】 銅箔と樹脂基板との接着強度を高めるために、銅箔の被接着面には、多数の突起状銅電着物からなる粗化处理層が形成されている。電解銅箔に粗化处理が施される場合には、生箔自体がすでに凸部を有しており、その凸部の頂上部付近に突起状銅電着物が多数電着して凸部を更に増強することになる。

【0005】 有効な粗化处理として、特公昭54-38053号、特公昭53-39327号等に砒素、アンチモン、ビスマス、セレンまたはテルルを含む酸性銅電解浴中で限界電流密度前後で電解することが記載されている。実用的には、砒酸が電解浴に添加されることが多い。これにより生箔の凸部に多数の突起状銅電着物が形成され、それにより接着強度が高まり、粗化处理方法として有効である。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、砒素が関与する場合、電解時に銅電着物中に砒素が数100ppm取り込まれるため、銅箔の再生その他の処理時にまたエッチング時に砒素が溶出したエッチング液の処分時に存在する砒素が環境上また健康上重大な問題となる。こうした毒性元素を含まない粗化处理法としてベンゾキノリン類を微量添加した浴を使用する方法（特公昭56-41196号）、モリブデン、バナジウム或いは両者を添加した浴での処理（特公昭62-56677号、特公昭62-56678号）、或いはパルスめっきでの粗化处理（特開昭63-17597号、特開昭58-164797号）等が提唱されているが、剥離強度、粉落ちその他の面でいまだ必ずしも充分ではない。

【0007】 本発明の課題は、印刷回路用銅箔の被接着面について、環境問題を呈さず、しかも樹脂基板との間で充分な接着強度を発現しそしてエッチングに際して粉落ちを生じない粗化处理技術を確立することである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、課題解決に向けての検討の結果、鉄、ニッケル及びコバルトイオンの1種或いは2種以上を含有する銅電解浴を用いて銅箔の被接着面に多数の突起状銅電着物からなる粗化处理層を形成すると、デンドライト（樹枝状の結晶）の発生を抑制しそして丸みを帯びた突起が良好に電着し、銅箔と

樹脂基板との接着強度を向上しそして粉落ちを回避するのに有用であることを見出すに至った。この知見に基づいて、本発明は、(1)銅箔の被接着面に鉄、ニッケル及びコバルトの1種或いは2種以上を含有する多数の突起状銅電着物からなる粗化処理層を有することを特徴とする印刷回路用銅箔を提供するものである。

【0009】更に、この粗化処理層の上に従来通り更に処理層を形成することができ、この観点から、本発明は

(2)銅箔の被接着面に鉄、ニッケル及びコバルトの1種或いは2種以上を含有する多数の突起状銅電着物からなる粗化処理層と、該粗化処理層を被覆する銅、クロム、ニッケル、鉄、コバルト及び亜鉛からなる群から選択される1種乃至2種以上の金属または合金からなるトリート層とを有することを特徴とする印刷回路用銅箔及び(3)銅箔の被接着面に鉄、ニッケル及びコバルトの1種或いは2種以上を含有する多数の突起状銅電着物からなる粗化処理層と、該粗化処理層を被覆する銅、クロム、ニッケル、鉄、コバルト及び亜鉛からなる群から選択される1種乃至2種以上の金属または合金からなるトリート層と、該トリート層を被覆する防錆層とを有することを特徴とする印刷回路用銅箔を提供する。

【0010】更に、印刷回路用銅箔を製造する方法として(4)酸性銅電解浴において銅箔を陰極として限界電流密度付近で電解して銅箔の被接着面に多数の突起状銅電着物からなる粗化処理層を形成する印刷回路用銅箔の製造方法において、電解浴中に鉄、ニッケル及びコバルトイオンの1種或いは2種以上を0.1~50g/l存在せしめることを特徴とする印刷回路用銅箔の製造方法及び(5)形成された粗化処理層上に銅、クロム、ニッケル、鉄、コバルト及び亜鉛からなる群から選択される1種乃至2種以上の金属または合金からなるトリート層を電解により形成し、必要に応じ更に防錆処理することを特徴とする上記の印刷回路用銅箔の製造方法を提供する。

【0011】

【作用】本発明に従えば、酸性銅電解浴中に鉄、ニッケル及びコバルトイオンの1種或いは2種以上を0.1~50g/l存在せしめて粗化処理層を構成することにより、突起状銅電着物が微量の鉄、ニッケル及びコバルトの1種或いは2種以上を含有し、また銅電着時の核発生を抑制してデンドライトの形成を抑制し、また電着突起状粒子を丸めて、接着強度の向上に有用となり、またエッチング時の粉落ちを防止する。鉄、ニッケル或いはコバルトイオンが電解浴に存在しないと、限界電流付近で電解すると銅電着物は樹枝状となり、接着強度を改善するよりむしろ損なうことになる。粉落ちが生じると、エッチング処理後銅の微粉が残るため電気的特性を損なう危険がある。

【0012】

【実施例】本発明は、圧延銅箔及び電解銅箔いずれをも

対象としうるが、特に電解銅箔が対象とされる。電解銅箔に固有に存在する多数の凸部を個々に更に増強するのに有用である。従来のように砒素に代表される有毒元素を含む銅電解浴を使用しての限界電流前後の電解によりこうした粗化処理層が効果的に形成されるが、砒素が数100ppm粗化処理層にとり込まれるために環境及び健康問題を呈したのである。

【0013】図1は、電解銅箔の被接着面側の処理層の例を概略的に示す。生箔1の被接着面には電解銅箔であるために、その表面全体にわたって凸部2が分布している。この生箔上に粗化処理が行なわれる。本発明に従う粗化処理により、凸部2の頂上部付近を主体として鉄、ニッケル及びコバルトの1種或いは2種以上を含有する多数の突起状銅電着物から構成される粗化処理層3が形成され、凸部を増強する。圧延銅箔のような平滑な銅箔に粗化処理が施された場合には電着物自体が突起部を構成する。この後、多数の処理態様があるが、例えば突起状銅電着物の脱落を防止するために薄い銅めっき層4が形成され、そして後耐熱性その他の特性を付与するためにクロム、ニッケル、鉄、コバルト及び亜鉛等の金属乃至合金、例えば黄銅等のトリートめっき層5が形成され、最後にクロメート処理等に代表される防錆層6が形成される。こうして処理された銅箔被接着面が樹脂基板等に接着される。以下、各工程について詳述する。

【0014】本発明に従う粗化処理用銅電解浴のめっき条件は次の通りである：

Cuイオン：5~50g/l

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>：10~100g/l

鉄、ニッケル、コバルトイオン：0.1~50g/l

温度：室温~50℃

D<sub>a</sub>：5~80A/dm<sup>2</sup>

時間：1~30秒

銅電解浴中に存在させる鉄、ニッケル、またはコバルトイオン或いはその組合せの濃度は0.1~50g/lが適当であり、好ましくは0.5~30g/lである。添加量が0.1g/l未満では接着強度を増すのに十分な効果はなく、他方50g/lを超えてもその効果に顕著な向上はなくまた経済的負担が増大する。鉄、ニッケルまたはコバルトの供給源として、硫酸塩、塩化物、硝酸塩等の使用が可能である。例えば、硫酸塩としては、硫酸ニッケル(7水塩)、硫酸コバルト(7水塩)、硫酸第一鉄(7水塩)等が使用される。

【0015】上記のような粗化処理後、粗化面に銅、クロム、ニッケル、鉄、コバルト及び亜鉛からなる群から選択される1種乃至2種以上の金属層または合金層を形成するトリート処理を行うことが好ましい。例えば、粗化処理層の突起状銅電着物の脱落を防止するために電着物を覆って薄い銅層が被覆され、その上にクロム、ニッケル、鉄、コバルト或いは亜鉛の金属層、或いは銅-ニッケル、銅-コバルト、銅-ニッケル-コバルト、銅-

5

亜鉛等に代表され得る合金層が形成されうる（例えば、特公昭56-9028号、特開昭54-13971号、特開平2-292894号、特開平2-292895号、特公昭51-35711号、特公昭54-6701号参照）。こうしたトリート処理層は銅箔の最終性状を決定するものとしてまた障壁層としての役割を果たす。

【0016】例えば、亜鉛被膜を例にとると、亜鉛電気めっきおよび無電解めっきいずれでも行いうるが、粗化面片面にのみ被膜を形成するためには亜鉛電解操作による方が便宜である。また、厚さの精確な制御、厚さの均一性、付着層の緻密化等の観点からも電解操作が好ましい。亜鉛電解操作は、硫酸亜鉛めっき浴や塩化亜鉛めっき浴に代表される酸性亜鉛めっき浴、シアニ化亜鉛めっき浴のようなアルカリ性亜鉛めっき浴、あるいはピロリン酸亜鉛めっき浴が使用しうるが、もっとも一般的に使用される硫酸亜鉛浴で充分である。硫酸亜鉛浴を使用した場合の好ましい亜鉛電解条件は下記の通りである。

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  : 50~350 g/l

pH (硫酸) : 2.5~4.5

浴温度 : 40~60℃

陰 極 : 銅箔

陽 極 : 亜鉛または不溶性陽極

陰極電流密度 : 0.05~0.4 A/dm<sup>2</sup>

時 間 : 10~30 秒

亜鉛被覆量は、15~1500 μg/dm<sup>2</sup> とすることが好ましく、特に好ましくは15~400 μg/dm<sup>2</sup> である。亜鉛被覆量は、積層時の樹脂基板の種類によって異なる。例えばフェノール樹脂基板用は、15~60 μg/dm<sup>2</sup> とし、ガラスエポキシ樹脂基板用は60~1500 μg/dm<sup>2</sup>、特に好ましくは60~400 μg/dm<sup>2</sup> とする。

【0017】合金層の一例としてCu-Znトリート処理の電解液組成及び条件例を挙げておく：

NaCN : 10~30 g/l

NaOH : 40~100 g/l

CuCN : 60~120 g/l

Zn(CN)<sub>2</sub> : 1~10 g/l

pH : 10~13

温度 : 60~80℃

D<sub>1</sub> : 1~10 A/dm<sup>2</sup>

【0018】更に、好ましくは、このトリート処理層表面上に防錆層が形成される。公知の防錆処理の任意のものが適用可能である。クロメート処理液は現在使用されている様々の処理液いずれも使用しうるが、好ましいクロメート処理条件例を以下に示す：

K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (或いはNa<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、CrO<sub>3</sub>) : 0.2~20 g/l

酸 : りん酸あるいは硫酸、有機酸

pH : 1.0~3.5

浴温度 : 20~40℃

6

電流密度 : 0.1~0.5 A/dm<sup>2</sup>

時間 : 10~60 秒

陽極 : 鉛板、Pt-Ti板、ステンレス鋼板

クロム酸化物付着量はクロム量として50 μg/dm<sup>2</sup> 以下で充分であり、好ましくは15~30 μg/dm<sup>2</sup> とされる。クロム量が30 μg/dm<sup>2</sup> を超えると防錆力は向上するがエッチング性が低下する。

【0019】有用な防錆方法として、本件出願人は、電解亜鉛・クロム処理による亜鉛及び/又は酸化亜鉛とクロム酸化物との混合皮膜処理を提唱し（特公昭58-7077号）、多くの成果を挙げてきた。更に、特開平2-294490号は、長期間高温多湿条件下での黒点発生を防止することを目的として、浸漬クロメート処理によりクロム酸化物皮膜を形成し、続いて電解亜鉛・クロム処理により亜鉛及び/又は酸化亜鉛とクロム酸化物との混合皮膜を形成することを開示する。

【0020】最後に、必要に応じ、銅箔と樹脂基板との接着力の改善を主目的として、防錆層上にシランカップリング剤を塗布するシラン処理が施される。塗布方法は、シランカップリング剤溶液のスプレーによる吹付け、コーターでの塗布、浸漬、流しかけ等いずれでもよい。例えば、特公昭60-15654号は、銅箔の粗面側にクロメート処理を施した後シランカップリング剤処理を行なうことによって銅箔と樹脂基板との接着力を改善することを記載している。詳細はこれを参照された

【0021】こうして粗化面を被膜処理された銅箔は、光沢面を必要に応じ処理した後、粗化面に接着剤を塗布して樹脂基板に加熱圧着することにより印刷回路用銅張り積層板とされ、所定の加工操作を経た後、印刷回路板として使用に供される。光沢面の処理方法としては、クロメート処理を含む各種化成処理、銅とのキレート化反応を利用した有機剤処理、銅より卑な金属ないし合金の被覆処理等その面において要求される特定水準に応じて適当なものが選ばれる。

【0022】この後、必要に応じて、銅箔の延性を改善する目的で焼鈍処理を施すこともある。

【0023】本発明による鉄、ニッケル又はコバルトイオン或いはその組合せを含有する銅電解浴で粗化した銅箔は、その処理は均一であり、ムラもなく優秀な基板特性を示した。即ち、銅箔とガラス布基材エポキシ樹脂で積層板を作製した場合、良好な接着性及び耐熱性を示し、デンドライトの発達を抑えた丸みのある銅電着物が形成されるので、接着強度は高くまたエッチング後の基板の電気的特性や粉落ちの問題がなく良好な性状を示した。2.4 kg/cm以上の引きはがし強さが得られ、特にNi、Coについては2.60~2.78 kg/cmもの高水準の引きはがし強さが得られた。

【0024】以下、実施例及び比較例を示す。

50 【0025】（実施例1）硫酸銅（5水塩）100 g/

7

1、硫酸100g/l及び硫酸ニッケル(7水塩)10g/lを含む水溶液を30℃で電解浴として使用し、厚さ70μmの電解銅箔の被接着面に電流密度20A/dm<sup>2</sup>で10秒間めっきした。このようにして得られた銅箔を分析したところ、箔全体に対するニッケルの含有量は約2ppm(突起状銅電着物中のNi含有量は、約0.02wt%)であった。得られた銅箔の粗化面の突起状銅電着物の電着状況を示す電子顕微鏡写真を図2に示す。また、ガラス布基材エポキシ樹脂で加熱・加圧して銅張り積層板を作製し、引きはがし強さ及び粉落ち特性を測定した。結果を表1に示す。

【0026】(実施例2)硫酸銅(5水塩)100g/l、硫酸100g/l及び硫酸コバルト(7水塩)5g/lを含む水溶液を30℃で電解浴として使用し、厚さ70μmの電解銅箔の被接着面に電流密度10A/dm<sup>2</sup>で20秒間めっきした。このようにして得られた銅箔を分析したところ、箔全体に対するコバルトの含有量は約1ppm(突起状銅電着物中のCo含有量は、約0.01wt%)であった。得られた銅箔の粗化面の突起状銅電着物の電着状況を示す電子顕微鏡写真を図3に示す。また、ガラス布基材エポキシ樹脂で加熱・加圧して銅張り積層板を作製し、引きはがし強さ及び粉落ち特性を測定した。結果を表1に示す。

【0027】(実施例3)硫酸銅(5水塩)100g/l、硫酸100g/l及び硫酸第1鉄(7水塩)20g/lを含む水溶液を30℃で電解浴として使用し、厚さ70μmの電解銅箔の被接着面に電流密度20A/dm<sup>2</sup>で10秒間めっきした。このようにして得られた銅箔を分析したところ、箔全体に対する鉄の含有量は約4ppm(突起状銅電着物中のFe含有量は、約0.03wt%)であった。得られた銅箔の粗化面の突起状銅電着物の電着状況を示す電子顕微鏡写真を図4に示す。また、ガラス布基材エポキシ樹脂で加熱・加圧して銅張り積層板を作製し、引きはがし強さ及び粉落ち特性を測定した。結果を表1に示す。

【0028】(実施例4)硫酸銅(5水塩)100g/l、硫酸100g/l、硫酸ニッケル(7水塩)5g/l及び硫酸コバルト(7水塩)5g/lを含む水溶液を30℃で電解浴として使用し、厚さ70μmの電解銅箔の被接着面に電流密度10A/dm<sup>2</sup>で20秒間めっきした。このようにして得られた銅箔を分析したところ、箔全体に対するニッケル及びコバルトの含有量はそれぞれ約1ppm(突起状銅電着物中のNi及びCoの含有量は、それぞれ約0.01wt%)であった。得られた銅箔の粗化面の突起状銅電着物の電着状況を示す電子顕微鏡写真を図5に示す。また、ガラス布基材エポキシ樹脂で加熱・加圧して銅張り積層板を作製し、引きはがし強さ及び粉落ち特性を測定した。結果を表1に示す。

【0029】(比較例1)添加物を含まない例として、硫酸銅(5水塩)100g/l及び硫酸100g/lを

8

含む水溶液を30℃で電解浴として使用し、厚さ70μmの電解銅箔の被接着面に電流密度20A/dm<sup>2</sup>で10秒間めっきした。得られた銅箔の粗化面の突起状銅電着物の電着状況を示す電子顕微鏡写真を図6に示す。また、ガラス布基材エポキシ樹脂で加熱・加圧して銅張り積層板を作製し、引きはがし強さ及び粉落ち特性を測定した。結果を表1に示す。図6には、樹枝状電着物が観察される。

【0030】(比較例2)従来からの砒素を含む例として、硫酸銅(5水塩)100g/l、硫酸100g/l及び砒素3g/lを含む水溶液を30℃で電解浴として使用し、厚さ70μmの電解銅箔の被接着面に電流密度20A/dm<sup>2</sup>で10秒間めっきした。このようにして得られた銅箔を分析したところ、箔全体に対する砒素の含有量は約200ppm(突起状銅電着物中のAs含有量は、約1.2wt%)であった。得られた銅箔の粗化面の突起状銅電着物の電着状況を示す電子顕微鏡写真を図7に示す。また、ガラス布基材エポキシ樹脂で加熱・加圧して銅張り積層板を作製し、引きはがし強さ及び粉落ち特性を測定した。結果を表1に示す。

【0031】

【表1】

表1

銅箔の特性測定結果

	酸性銅電解液 中の添加金属	引きはがし強さ (kg/cm)	粉 落ち
実施例1	Ni	2.78	なし
実施例2	Co	2.60	なし
実施例3	Fe	2.41	なし
実施例4	Ni, Co	2.60	なし
比較例1	なし	2.06	あり
比較例2	As	2.37	なし

【0032】

【発明の効果】本発明による鉄、ニッケル又はコバルトイオン或いはその組合せを含有する銅電解液で粗化した銅箔は、その処理は均一であり、ムラもなく優秀な基板特性を示す。銅箔とガラス布基材エポキシ樹脂で積層板を作製した場合、良好な接着性及び耐熱性を示し、デンドライトの発達を抑えた丸みのある電着物が形成されるので、接着強度は非常に高くまたエッチング後の基板の電気的特性や粉落ちの問題がない。

【図面の簡単な説明】

9

【図1】電解銅箔の被接着面側の処理層の例を概略的に示す断面図である。

【図2】実施例1において得られた銅箔の粗化面の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である（倍率：3000倍）。

【図3】実施例2において得られた銅箔の粗化面の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である（倍率：3000倍）。

【図4】実施例3において得られた銅箔の粗化面の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である（倍率：3000倍）。

【図5】実施例4において得られた銅箔の粗化面の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である（倍率：3000倍）。

10

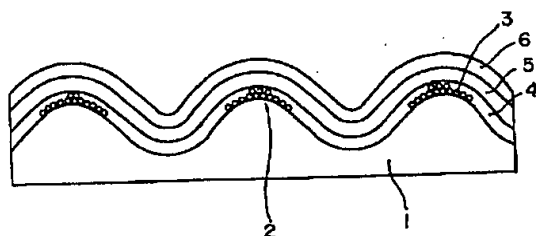
【図6】比較例1において得られた銅箔の粗化面の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である（倍率：3000倍）。

【図7】比較例2において得られた銅箔の粗化面の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である（倍率：3000倍）。

【符号の説明】

- 1 生箔
- 2 凸部
- 3 粗化処理層
- 4 銅めっき層
- 5 トリート処理めっき層
- 6 防錆層

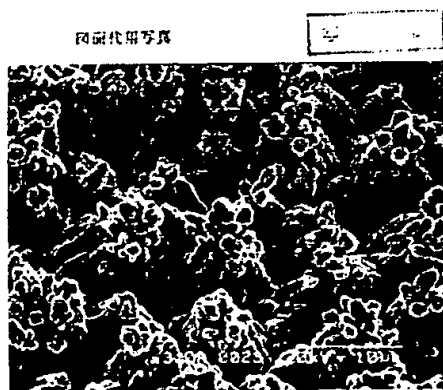
【図1】



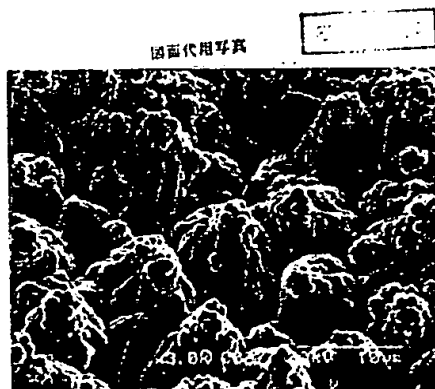
【図2】



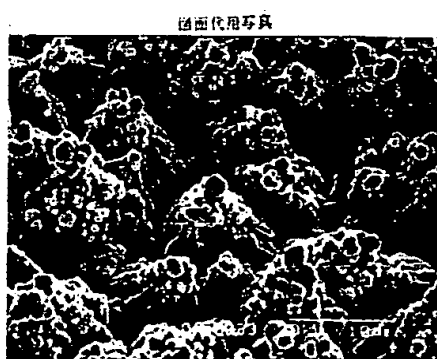
【図3】



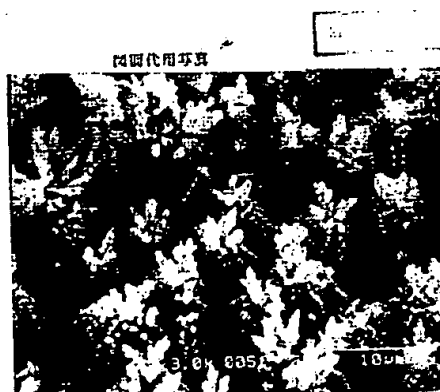
【図4】



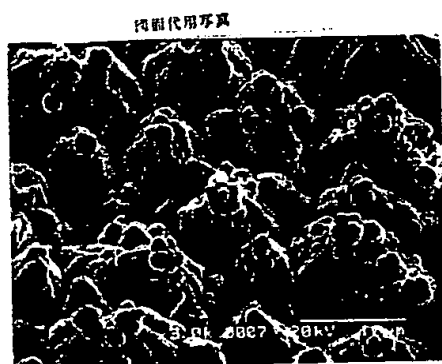
【図5】



【図6】



【図7】



## 【手続補正書】

【提出日】平成6年1月19日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】印刷回路用銅箔及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 銅箔の被接着面に鉄、ニッケル及びコバルトの1種或いは2種以上を含有する多数の突起状銅電着物からなる粗化処理層を有することを特徴とする印刷回路用銅箔。

【請求項2】 銅箔の被接着面に鉄、ニッケル及びコバルトの1種或いは2種以上を含有する多数の突起状銅電

着物からなる粗化処理層と、該突起状銅電着物の脱落を防止するため該粗化処理層を被覆する銅めっき層と、該銅めっき層を被覆しそして銅、クロム、ニッケル、鉄、コバルト及び亜鉛からなる群から選択される1種乃至2種以上の金属または合金からなるトリート層とを有することを特徴とする印刷回路用銅箔。

【請求項3】 銅箔の被接着面に鉄、ニッケル及びコバルトの1種或いは2種以上を含有する多数の突起状銅電着物からなる粗化処理層と、該突起状銅電着物の脱落を防止するため該粗化処理層を被覆する銅めっき層と、該銅めっき層を被覆しそして銅、クロム、ニッケル、鉄、コバルト及び亜鉛からなる群から選択される1種乃至2種以上の金属または合金からなるトリート層と、該トリート層を被覆する防錆層とを有することを特徴とする印刷回路用銅箔。



【請求項4】 酸性銅電解浴において銅箔を陰極として限界電流密度付近で電解して銅箔の被接着面に多数の突起状銅電着物からなる粗化处理層を形成する印刷回路用銅箔の製造方法において、電解浴中に鉄、ニッケル及びコバルトイオンの1種或いは2種以上を0.1～50g/l存在せしめることを特徴とする印刷回路用銅箔の製造方法。

【請求項5】 形成された粗化处理層上に、銅めっき層を形成した後、銅、クロム、ニッケル、鉄、コバルト及び亜鉛からなる群から選択される1種乃至2種以上の金属または合金からなるトリート層を電解により形成し、必要に応じ更に防錆処理することを特徴とする請求項4の印刷回路用銅箔の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、印刷回路用銅箔及びその製造方法に関するものであり、特に銅箔と樹脂基板との接着強度を高めるために銅箔の被接着面に鉄、ニッケル及びコバルトの1種或いは2種以上を含有する多数の突起状（粒状又は節こぶ状、以下単に突起状と記載する）銅電着物からなる粗化处理層を形成した印刷回路用銅箔及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】印刷回路用銅箔は一般に、合成樹脂等の基材に高温高圧下で積層接着され、その後目的とする回路を形成するべくレジストを用いて所定の回路パターンをスクリーン印刷した後、不要部を除去するために塩化第二銅溶液等のエッチング液を使用してエッチング処理が施される。最終的に、所要の素子が半田付けされて、エレクトロニクスデバイス用の種々の印刷回路板を形成する。印刷配線板用銅箔に対する品質要求は、樹脂基材と接着される被接着面（粗化面）と光沢面とで異なる。

【0003】本発明が関与する粗化面に対する要求としては、主として、

- ①基材との引きはがし強さが高温加熱、湿式処理、半田付け、薬品処理等の後でも充分なこと（剥離強度）、
- ②保存時における酸化変色のないこと（防錆性）、
- ③基材との積層、エッチング後に生じる所謂積層汚点のないこと（耐塩酸性）
- ④エッチングに際して粉落ちのないこと（粉落ち防止）等が挙げられる。中でも、充分に高い引きはがし強度を有することは被接着面の最も重要な基本的事項である。

【0004】銅箔と樹脂基板との接着強度を高めるために、銅箔の被接着面には、多数の突起状銅電着物からなる粗化处理層が形成されている。電解銅箔に粗化処理が施される場合には、生箔自体がすでに凸部を有しており、その凸部の頂上部付近に突起状銅電着物が多数電着して凸部を更に増強することになる。

【0005】有効な粗化処理として、特公昭54-38Q53号、特公昭53-39327号等に砒素、アンチ

モン、ビスマス、セレンまたはテルルを含む酸性銅電解浴中で限界電流密度前後で電解することが記載されている。実用的には、砒酸が電解浴に添加されることが多い。これにより生箔の凸部に多数の突起状銅電着物が形成され、それにより接着強度が高まり、粗化処理方法として有効である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、砒素が関与する場合、電解時に銅電着物中に砒素が数100ppm取り込まれるため、銅箔の再生その他の処理時にまたエッチング時に砒素が溶出したエッチング液の処分時に存在する砒素が環境上また健康上重大な問題となる。こうした毒性元素を含まない粗化処理法としてベンゾキノリン類を微量添加した浴を使用する方法（特公昭56-41196号）、モリブデン、バナジウム或いは両者を添加した浴での処理（特公昭62-56677号、特公昭62-56678号）、或いはパルスめっきでの粗化処理（特開昭63-17597号、特開昭58-164797号）等が提唱されているが、剥離強度、粉落ちその他の面でいまだ必ずしも充分ではない。

【0007】本発明の課題は、印刷回路用銅箔の被接着面について、環境問題を呈さず、しかも樹脂基板との間で充分な接着強度を発現しそしてエッチングに際して粉落ちを生じない粗化処理技術を確立することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、課題解決に向けての検討の結果、鉄、ニッケル及びコバルトイオンの1種或いは2種以上を含有する銅電解浴を用いて銅箔の被接着面に多数の突起状銅電着物からなる粗化处理層を形成すると、デンドライト（樹枝基板結晶）の発生を抑制しそして丸みを帯びた突起が良好に電着し、銅箔と樹脂基板との接着強度を向上しそして粉落ちを回避するのに有用であることを見出すに至った。この知見に基づいて、本発明は、（1）銅箔の被接着面に鉄、ニッケル及びコバルトの1種或いは2種以上を含有する多数の突起状銅電着物からなる粗化处理層を有することを特徴とする印刷回路用銅箔を提供するものである。

【0009】更に、この粗化处理層の上に従来通り更に処理層を形成することができ、この観点から、本発明は（2）銅箔の被接着面に鉄、ニッケル及びコバルトの1種或いは2種以上を含有する多数の突起状銅電着物からなる粗化处理層と、該突起状銅電着物の脱落を防止するため該粗化处理層を被覆する銅めっき層と、該銅めっき層を被覆しそして銅、クロム、ニッケル、鉄、コバルト及び亜鉛からなる群から選択される1種乃至2種以上の金属または合金からなるトリート層とを有することを特徴とする印刷回路用銅箔及び（3）銅箔の被接着面に鉄、ニッケル及びコバルトの1種或いは2種以上を含有する多数の突起状銅電着物からなる粗化处理層と、該突起状銅電着物の脱落を防止するため該粗化处理層を被覆

する銅めっき層と、該銅めっき層を被覆しそして銅、クロム、ニッケル、鉄、コバルト及び亜鉛からなる群から選択される1種乃至2種以上の金属または合金からなるトリート層と、該トリート層を被覆する防錆層とを有することを特徴とする印刷回路用銅箔を提供する。

【0010】更に、印刷回路用銅箔を製造する方法として(4)酸性銅電解浴において銅箔を陰極として限界電流密度付近で電解して銅箔の被接着面に多数の突起状銅電着物からなる粗化処理層を形成する印刷回路用銅箔の製造方法において、電解浴中に鉄、ニッケル及びコバルトイオンの1種或いは2種以上を0.1~50g/l存在せしめることを特徴とする印刷回路用銅箔の製造方法及び(5)形成された粗化処理層上に、銅めっき層を形成した後、銅、クロム、ニッケル、鉄、コバルト及び亜鉛からなる群から選択される1種乃至2種以上の金属または合金からなるトリート層を電解により形成し、必要に応じて更に防錆処理することを特徴とする上記の印刷回路用銅箔の製造方法を提供する。

【0011】

【作用】本発明に従えば、酸性銅電解浴中に鉄、ニッケル及びコバルトイオンの1種或いは2種以上を0.1~50g/l存在せしめて粗化処理層を構成することにより、突起状銅電着物が微量の鉄、ニッケル及びコバルトの1種或いは2種以上を含有し、また銅電着時の核発生を抑制してデンドライトの形成を抑制し、また電着突起状粒子を丸めて、接着強度の向上に有用となり、またエッチング時の粉落ちを防止する。鉄、ニッケル或いはコバルトイオンが電解浴に存在しないと、限界電流付近で電解すると銅電着物は樹枝状となり、接着強度を改善するよりむしろ損なうことになる。粉落ちが生じると、エッチング処理後銅の微粉が残るため電気的特性を損なう危険がある。

【0012】

【実施例】本発明は、圧延銅箔及び電解銅箔いずれをも対象としうるが、特に電解銅箔が対象とされる。電解銅箔に固有に存在する多数の凸部を個々に更に増強するのに有用である。従来のように砒素に代表される有毒元素を含む銅電解浴を使用しての限界電流前後の電解によりこうした粗化処理層が効果的に形成されるが、砒素が数100ppm粗化処理層にとり込まれるために環境及び健康問題を呈したのである。

【0013】図1は、電解銅箔の被接着面側の処理層の例を概略的に示す。生箔1の被接着面には電解銅箔であるために、その表面全体にわたって凸部2が分布している。この生箔上に粗化処理が行なわれる。本発明に従う粗化処理により、凸部2の頂上部付近を主体として鉄、ニッケル及びコバルトの1種或いは2種以上を含有する多数の突起状銅電着物から構成される粗化処理層3が形成され、凸部を増強する。圧延銅箔のような平滑な銅箔に粗化処理が施された場合には電着物自体が突起部を構

成する。この後、多数の処理態様があるが、例えば突起状銅電着物の脱落を防止するために薄い銅めっき層4が形成され、そして後耐熱性その他の特性を付与するために銅、クロム、ニッケル、鉄、コバルト及び亜鉛等の金属乃至合金、例えば黄銅等のトリートめっき層5が形成され、最後にクロメート処理等に代表される防錆層6が形成される。こうして処理された銅箔被接着面が樹脂基板等に接着される。以下、各工程について詳述する。

【0014】本発明に従う粗化処理用銅電解浴のめっき条件は次の通りである：

Cuイオン：5~50g/l

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>：10~100g/l

鉄、ニッケル、コバルトイオン：0.1~50g/l

温度：室温~50℃

D<sub>k</sub>：5~80A/dm<sup>2</sup>

時間：1~30秒

銅電解浴中に存在させる鉄、ニッケル、またはコバルトイオン或いはその組合せの濃度は0.1~50g/lが適当であり、好ましくは0.5~30g/lである。添加量が0.1g/l未満では接着強度を増すのに十分な効果はなく、他方50g/lを超えてもその効果に顕著な向上はなくまた経済的負担が増大する。鉄、ニッケルまたはコバルトの供給源として、硫酸塩、塩化物、硝酸塩等の使用が可能である。例えば、硫酸塩としては、硫酸ニッケル(7水塩)、硫酸コバルト(7水塩)、硫酸第一鉄(7水塩)等が使用される。

【0015】上記のような粗化処理後、粗化面に、銅めっき層を形成した後、銅、クロム、ニッケル、鉄、コバルト及び亜鉛からなる群から選択される1種乃至2主以上の金属層または合金層を形成するトリート処理を行うことが好ましい。例えば、特公称62-56677号等に記載されている公知の方法で粗化処理層の突起状銅電着物の脱落を防止するために電着物を覆って薄い銅めっき層が被覆され、その上に銅、クロム、ニッケル、鉄、コバルト或いは亜鉛の金属層、或いは銅-ニッケル、銅-コバルト、銅-ニッケル-コバルト、銅-亜鉛等に代表され得る合金層が形成されうる(例えば、特公昭56-9028号、特開昭54-13971号、特開平2-292894号、特開平2-292895号、特公昭51-35711号、特公昭54-6701号参照)。こうしたトリート処理層は銅箔の最終性状を決定するものとしてまた障壁層としての役割を果たす。

【0016】例えば、亜鉛被膜を例にとると、亜鉛電気めっきおよび無電解めっきいずれでも行いうるが、粗化面片面にのみ被膜を形成するためには亜鉛電解操作による方が便宜である。また、厚さの精確な制御、厚さの一様性、付着層の緻密化等の観点からも電解操作が好ましい。亜鉛電解操作は、硫酸亜鉛めっき浴や塩化亜鉛めっき浴に代表される酸性亜鉛めっき浴、シアン化亜鉛めっき浴のようなアルカリ性亜鉛めっき浴、あるいはピロリ

ン酸亜鉛めっき浴が使用しうるが、もっとも一般的に使用される硫酸亜鉛浴で充分である。硫酸亜鉛浴を使用した場合の好ましい亜鉛電解条件は下記の通りである。

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  : 50~350 g/l

pH (硫酸) : 2.5~4.5

浴温度 : 40~60℃

陰 極 : 銅箔

陽 極 : 亜鉛または不溶性陽極

陰極電流密度 : 0.05~0.4 A/dm<sup>2</sup>

時 間 : 10~30秒

亜鉛被覆量は、15~1500 μg/dm<sup>2</sup> とすることが好ましく、特に好ましくは15~400 μg/dm<sup>2</sup> である。亜鉛被覆量は、積層時の樹脂基板の種類によって異なる。例えばフェノール樹脂基板用は、15~60 μg/dm<sup>2</sup> とし、ガラスエポキシ樹脂基板用は60~1500 μg/dm<sup>2</sup>、特に好ましくは60~400 μg/dm<sup>2</sup> とする。

【0017】合金層の一例としてCu-Znトリート処理の電解液組成及び条件例を挙げておく：

NaCN : 10~30 g/l

NaOH : 40~100 g/l

CuCN : 60~120 g/l

Zn (CN)<sub>2</sub> : 1~10 g/l

pH : 10~13

温度 : 60~80℃

D<sub>k</sub> : 1~10 A/dm<sup>2</sup>

【0018】更に、好ましくは、このトリート処理層表面上に防錆層が形成される。公知の防錆処理の任意のものが適用可能である。クロメート処理液は現在使用されている様々の処理液いずれも使用しうるが、好ましいクロメート処理条件例を以下に示す：

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (或いは $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{CrO}_3$ ) : 0.2~20 g/l

酸 : りん酸あるいは硫酸、有機酸

pH : 1.0~3.5

浴温度 : 20~40℃

電流密度 : 0.1~0.5 A/dm<sup>2</sup>

時間 : 10~60秒

陽極 : 鉛板、Pt-Ti板、ステンレス鋼板

クロム酸化物付着量はクロム量として50 μg/dm<sup>2</sup> 以下で充分であり、好ましくは15~30 μg/dm<sup>2</sup> とされる。クロム量が30 μg/dm<sup>2</sup> を超えると防錆力は向上するがエッチング性が低下する。

【0019】有用な防錆方法として、本件出願人は、電解亜鉛・クロム処理による亜鉛及び/又は酸化亜鉛とクロム酸化物との混合皮膜処理を提唱し(特公昭58-7077号)、多くの成果を挙げた。更に、特開平2-294490号は、長期間高温多湿条件下での黒点発生を防止することを目的として、浸漬クロメート処理によりクロム酸化物皮膜を形成し、続いて電解亜鉛・クロ

ム処理により亜鉛及び/又は酸化亜鉛とクロム酸化物との混合皮膜を形成することを開示する。

【0020】最後に、必要に応じ、銅箔と樹脂基板との接着力の改善を主目的として、防錆層上にシランカップリング剤を塗布するシラン処理が施される。塗布方法は、シランカップリング剤溶液のスプレーによる吹付け、コーターでの塗布、浸漬、流しかけ等いずれでもよい。例えば、特公昭60-15654号は、銅箔の粗面側にクロメート処理を施した後シランカップリング剤処理を行なうことによって銅箔と樹脂基板との接着力を改善することを記載している。詳細はこれを参照されたい。

【0021】こうして粗化面を被膜処理された銅箔は、光沢面を必要に応じ処理した後、粗化面に接着剤を塗布して樹脂基板に加熱圧着することにより印刷回路用銅張り積層板とされ、所定の加工操作を経た後、印刷回路板として使用に供される。光沢面の処理方法としては、クロメート処理を含む各種化成処理、銅とのキレート化反応を利用した有機剤処理、銅より卑な金属ないし合金の被覆処理等その面において要求される特定水準に応じて適当なものが選ばれる。

【0022】この後、必要に応じて、銅箔の延性を改善する目的で焼鈍処理を施すこともある。

【0023】本発明による鉄、ニッケル又はコバルトイオン或いはその組合せを含有する銅電解浴で粗化した銅箔は、その処理は均一であり、ムラもなく優秀な基板特性を示した。即ち、銅箔とガラス布基材エポキシ樹脂で積層板を作製した場合、良好な接着性及び耐熱性を示し、デンドライトの発達を抑えた丸みのある銅電着物が形成されるので、接着強度は高くまたエッチング後の基板の電気的特性や粉落ちの問題がなく良好な性状を示した。2.4 kg/cm以上の引きはがし強さが得られ、特にNi、Coについては2.60~2.78 kg/cmもの高水準の引きはがし強さが得られた。

【0024】以下、実施例及び比較例を示す。

【0025】(実施例1) 硫酸銅(5水塩) 100 g/l、硫酸100 g/l及び硫酸ニッケル(7水塩) 10 g/lを含む水溶液を30℃で電解浴として使用し、厚さ70 μmの電解銅箔の被接着面に電流密度20 A/dm<sup>2</sup> で10秒間めっきした。このようにして得られた銅箔を分析したところ、箔全体に対するニッケルの含有量は約2 ppm(突起状銅電着物中のNi含有量は、約0.02 wt%)であった。得られた銅箔の粗化面の突起状銅電着物の電着状況を示す電子顕微鏡写真を図2に示す。また、ガラス布基材エポキシ樹脂で加熱・加圧して銅張り積層板を作製し、引きはがし強さ及び粉落ち特性を測定した。結果を表1に示す。

【0026】(実施例2) 硫酸銅(5水塩) 100 g/l、硫酸100 g/l及び硫酸コバルト(7水塩) 5 g/lを含む水溶液を30℃で電解浴として使用し、厚さ

70 $\mu$ mの電解銅箔の被接着面に電流密度10A/dm<sup>2</sup>で20秒間めっきした。このようにして得られた銅箔を分析したところ、箔全体に対するコバルトの含有量は約1ppm(突起状銅電着物中のCo含有量は、約0.01wt%)であった。得られた銅箔の粗化面の突起状銅電着物の電着状況を示す電子顕微鏡写真を図3に示す。また、ガラス布基材エポキシ樹脂で加熱・加圧して銅張り積層板を作製し、引きはがし強さ及び粉落ち特性を測定した。結果を表1に示す。

【0027】(実施例3) 硫酸銅(5水塩)100g/l、硫酸100g/l及び硫酸第1鉄(7水塩)20g/lを含む水溶液を30℃で電解浴として使用し、厚さ70 $\mu$ mの電解銅箔の被接着面に電流密度20A/dm<sup>2</sup>で10秒間めっきした。このようにして得られた銅箔を分析したところ、箔全体に対する鉄の含有量は約4ppm(突起状銅電着物中のFe含有量は、約0.03wt%)であった。得られた銅箔の粗化面の突起状銅電着物の電着状況を示す電子顕微鏡写真を図4に示す。また、ガラス布基材エポキシ樹脂で加熱・加圧して銅張り積層板を作製し、引きはがし強さ及び粉落ち特性を測定した。結果を表1に示す。

【0028】(実施例4) 硫酸銅(5水塩)100g/l、硫酸100g/l、硫酸ニッケル(7水塩)5g/l及び硫酸コバルト(7水塩)5g/lを含む水溶液を30℃で電解浴として使用し、厚さ70 $\mu$ mの電解銅箔の被接着面に電流密度10A/dm<sup>2</sup>で20秒間めっきした。このようにして得られた銅箔を分析したところ、箔全体に対するニッケル及びコバルトの含有量はそれぞれ約1ppm(突起状銅電着物中のNi及びCoの含有量は、それぞれ約0.01wt%)であった。得られた銅箔の粗化面の突起状銅電着物の電着状況を示す電子顕微鏡写真を図5に示す。また、ガラス布基材エポキシ樹脂で加熱・加圧して銅張り積層板を作製し、引きはがし強さ及び粉落ち特性を測定した。結果を表1に示す。

【0029】(比較例1) 添加物を含まない例として、硫酸銅(5水塩)100g/l及び硫酸100g/lを含む水溶液を30℃で電解浴として使用し、厚さ70 $\mu$ mの電解銅箔の被接着面に電流密度20A/dm<sup>2</sup>で10秒間めっきした。得られた銅箔の粗化面の突起状銅電着物の電着状況を示す電子顕微鏡写真を図6に示す。また、ガラス布基材エポキシ樹脂で加熱・加圧して銅張り積層板を作製し、引きはがし強さ及び粉落ち特性を測定した。結果を表1に示す。図6には、樹枝状電着物が観察される。

【0030】(比較例2) 従来からの砒素を含む例として、硫酸銅(5水塩)100g/l、硫酸100g/l及び砒酸3g/lを含む水溶液を30℃で電解浴として使用し、厚さ70 $\mu$ mの電解銅箔の被接着面に電流密度20A/dm<sup>2</sup>で10秒間めっきした。このようにして得られた銅箔を分析したところ、箔全体に対する砒素の

含有量は約200ppm(突起状銅電着物中のAs含有量は、約1.2wt%)であった。得られた銅箔の粗化面の突起状銅電着物の電着状況を示す電子顕微鏡写真を図7に示す。また、ガラス布基材エポキシ樹脂で加熱・加圧して銅張り積層板を作製し、引きはがし強さ及び粉落ち特性を測定した。結果を表1に示す。

【0031】

【表1】

表1

銅箔の特性測定結果

	酸性銅電解液中の添加金属	引きはがし強さ(kg/cm)	粉落ち
実施例1	Ni	2.78	なし
実施例2	Co	2.60	なし
実施例3	Fe	2.41	なし
実施例4	Ni, Co	2.60	なし
比較例1	なし	2.06	あり
比較例2	As	2.37	なし

【0032】

【発明の効果】本発明による鉄、ニッケル又はコバルトイオン或いはその組合せを含有する銅電解浴で粗化した銅箔は、その処理は均一であり、ムラもなく優秀な基板特性を示す。銅箔とガラス布基材エポキシ樹脂で積層板を作製した場合、良好な接着性及び耐熱性を示し、デンドライトの発達を抑えた丸みのある電着物が形成されるので、接着強度は非常に高くまたエッチング後の基板の電気的特性や粉落ちの問題がない。

【図面の簡単な説明】

【図1】電解銅箔の被接着面側の処理層の例を概略的に示す断面図である。

【図2】実施例1において得られた銅箔の粗化面の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である(倍率:3000倍)。

【図3】実施例2において得られた銅箔の粗化面の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である(倍率:3000倍)。

【図4】実施例3において得られた銅箔の粗化面の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である(倍率:3000倍)。

【図5】実施例4において得られた銅箔の粗化面の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である(倍率:3000倍)。

倍)。

【図6】比較例1において得られた銅箔の粗化面の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である(倍率:3000倍)。

【図7】比較例2において得られた銅箔の粗化面の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である(倍率:3000倍)。

【符号の説明】

- 1 生箔
- 2 凸部
- 3 粗化处理層
- 4 銅めっき層
- 5 トリート処理めっき層
- 6 防錆層